

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142125

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C08J 5/22

C08L 25/18

C08L 53/00

H01B 1/06

// H01M 8/10

(21)Application number : 2001-336176

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 01.11.2001

(72)Inventor : FUKUNAGA KENJI

TAKAGI JUN

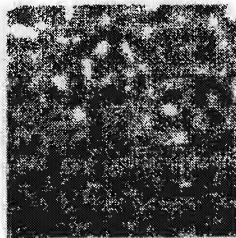
KINO TAKASHI

## (54) ION CONDUCTING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte film capable of stably securing an ion conducting channel and showing excellent ion conductivity even if an inexpensive polymer is used, by further precisely controlling disposition of an ion conducting portion in the film.

SOLUTION: This ion conducting film has the following features. (1) This film is composed of a polymer segment (A) having an ion conductive component and a polymer segment (B) having no ion conductive component. (2) The specific volume of A to B is 30/70-40/60. (3) A and B form a microphase separation structure in the film. (4) The channel comprising A is disposed so that it passes through the film.



---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1](1) It is a film which consists of a polymer segment (A) which has an ion-conductive ingredient, and a polymer segment (B) which does not have an ion-conductive ingredient, (2) An ion conduction film which carries out the feature of that volume ratios of A and B are 30 / 70 - 40/60, that A and B form micro phase separation structure in (3) this films, and being made to arrange so that a channel which consists of (4) A may penetrate a film.

[Claim 2]The ion conduction film according to claim 1 being the block copolymer in which A and B are carrying out the covalent bond.

[Claim 3]this block copolymer (C) -- and -- this -- it being a film which consists of a mixture of homopolymer A' which consists of the same monomer component as A, and, The ion conduction film according to claim 2 making arrange so that a channel which ratios of the sum of volume of A and A' to volume of B are 30 / 70 - 40/60, and A and B form micro phase separation structure in this film, and consists of A may penetrate a film.

[Claim 4]The ion conduction film according to claim 3, wherein a degree of polymerization of this homopolymer A' does not exceed a degree of polymerization of A blocks in this block copolymer (C).

[Claim 5]The ion conduction film according to claim 2 to 4 which this block copolymer (C) is poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer, and is characterized by sulfonating more than 30 mol % of a styrene unit.

[Claim 6]Block copolymer which comes to sulfonate more than 30 mol % of a styrene unit of poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer, The ion conduction film according to claim 3 to 5 which consists of a blend of polystyrene in which more than 30 mol % of a styrene unit was sulfonated.

[Claim 7]The ion conduction film according to claim 1 to 6 which is a solvent alternative to a polymer segment which has an ion-conductive ingredient, and is characterized by carrying out the cast from a solvent in which the boiling point contains a not less than 80 °C solvent as an ingredient.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the solid-electrolyte membrane used suitably for especially a fuel cell about a solid-electrolyte membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art]A fuel cell comprises a solid-electrolyte membrane fundamentally pinched by two catalyzer electrodes and electrodes. Hydrogen which is fuel is ionized by one electrode, and after this hydrogen ion diffuses the inside of a solid-electrolyte membrane, it is combined with oxygen by the electrode of another side. If two electrodes are connected in the external circuit at this time, current will flow and electric power will be supplied to an external circuit. A solid-electrolyte membrane is bearing here the function which isolates hydrogen and oxygen of fuel gas physically, and intercepts electron flow at the same time it diffuses a hydrogen ion.

[0003]As such a solid-electrolyte membrane, a perfluoro sulfonic acid film like the Nafion film of Du Pont is used widely. In the Nafion film, as shown in literature Gierke, T.D.;Munn, G.E.;Wilson, F.C.;J.Polym.Sci.1981, and 19 and 1687, for example, In the matrix which consists of polytetrafluoroethylenes (PTFE), a hydrophilic channel (ion conduction channel) with a size of about several nanometers penetrates a film, and exists, and it is supposed that a hydrogen ion will be spread through the aforementioned channel. It is said that a PTFE matrix is required in order to hold a film stably. However, perfluoro polymer is dramatically expensive, and it is mechanically [ more cheaply ] stable, and has looked forward to the material in which the ion conductivity outstanding as a solid-electrolyte membrane moreover is shown.

[0004]To ion conduction, it is thought that the channel structure which an ion-conductive ingredient forms in a film is very important. Although ion conduction is explained by the percolation of the part (ion conduction part) which can diffuse the hydrogen ion currently

distributed in proton conducting membrane in literature Edmondson, C.A.;ADReport 2000, and 18, The spacial configuration of the ion conduction part in the film from the viewpoint that ion conducts through a channel becomes important. The purpose of this invention is to obtain the solid-electrolyte membrane which shows the outstanding ion conductivity by controlling the spacial configuration of the ion conduction part in a film.

[0005]If two or more kinds of block copolymer which immiscible polymer (block chain) carries out a covalent bond mutually, and forms one polymer chain are used, arrangement of a chemically different ingredient is controllable by the size of a nanometer scale. Although phase separation is carried out to the field (micro domain) which consists of each block chain by the short distance interaction produced from rebounding between chemically different block chains in block copolymer, Each micro domain is made to have and arrange specific order by the effect of the long range interactions produced from the block chain carrying out the covalent bond mutually. The structure which the micro domain which consists of each block chain gathers and makes is called micro phase separation structure.

[0006]After the film of block copolymer generally develops the solution of block copolymer melted into an organic solvent on a suitable substrate, it removes a solvent and is produced. . As [ show / to the inside of the film immediately after producing / by literature Hashimoto, T.;Koizumi, S.;Hasegawa, H.;Izumitani, T.;Hyde, and S.T.;Macromolecules 1992 (25) 1433 ] The state where the micro domain became intricate mutually and sponge-like structure is taken is often seen. The micro phase separation structure of the shape of this sponge as it is shown in literature Sakamoto, N;Hashimoto, and T.;Macromolecules 1998, 31, and 3815, If it is unstable and is put to the temperature more than the glass transition point of block copolymer to heat, it will change to other micro phase separation structures easily.

[0007]After sufficient heat treatment, micro phase separation structure becomes what has very high order nature especially, A presentation and atmosphere of a constituent show crystal-like structures, such as spherical micellar structure and cylinder structure and lamella structure, as indicated by literature Bates, F.S.;Fredrickson, and G.H.;Annu.Res.Phys.Chem.1990 (41) 525. If such micro phase separation structure is used, the spacial configuration of the ion conduction part in a film is controllable.

[0008]Although the example of the proton conductive polymer solid electrolyte using block copolymer is indicated by JP,8-20704,A, This example is what indicated the combination of chemical structure specific as a block chain, and is not what indicated the ion-conductive improvement by control of the spacial configuration of an ion conduction part which the invention in this application makes the purpose.

[0009]The example of the solid-electrolyte membrane which, on the other hand, sulfonated the styrene unit of the poly (styrene (ethylene-butylene)-styrene) triblock copolymer which has about 50000 number average molecular weight in the Patent Publication Heisei No. 503788

[ ten to ] gazette is indicated. This triblock copolymer is about 30 thru/or a thing in which it contains in 35% of the weight, and a polystyrene block forms a micro cylinder-like domain about a styrene unit in this example. Since the sulfonic group which bears ion conductivity is distributed all over a polystyrene domain, although it is expected that non-conductivity is shown, when the cylinders which incorporated water contact, respectively, in this example, it is supposed that ion conductivity is revealed of the aforementioned cylinder-like structure.

[0010]However, in the case of this example, when water content changes, there is no guarantee at which contact of the aforementioned cylinders is maintained. According to the experiment which followed the example of the above [ this invention people ], and the poly (styrene (ethylene-butylene)-styrene) triblock copolymer film of the same kind. The inside of this film did not have a clear interface of the micro domain, it is an extended state vacantly, and it is having mutually complicated structure and the micro domain was similar to the sponge-like structure described previously. When this film was heat-treated at 80 \*\*, the structure of the shape of a cylinder which the interface of a micro domain becomes clear and consists of polystyrene containing a sulfonic group appeared clearly, and the contact between cylinders fell. Membranous ionic conductivity fell with this structural change. This has suggested that the ion conduction channel was greatly dependent on an unstable structure thermally. Then, stability has been expected more a cheap material in which ion conductivity is shown.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By [ which control arrangement of the ion conduction part in a film in details more ] carrying out, this invention secures an ion conduction channel stably, and an object of this invention is to obtain the solid-electrolyte membrane which shows the ion conductivity which was excellent even if it used cheap polymer.

[0012]

[Means for Solving the Problem]This invention is a film which consists of a polymer segment (A) which has (1) ion-conductive ingredient, and a polymer segment (B) which does not have an ion-conductive ingredient, (2) It is related with an ion conduction film which carries out the feature of that volume ratios of A and B are 30 / 70 - 40/60, that A and B form micro phase separation structure in (3) this films, and being made to arrange so that a channel which consists of (4) A may penetrate a film.

[0013]This invention relates to the above-mentioned ion conduction film being the block copolymer in which A and B are carrying out the covalent bond.

[0014]this invention -- this block copolymer (C) -- and -- this -- it being a film which consists of a mixture of homopolymer A' which consists of the same monomer component as A, and, Ratios of the sum of volume of A and A' to volume of B are 30 / 70 - 40/60, and it is related with the above-mentioned ion conduction film making arrange so that a channel which A and B

form micro phase separation structure in this film, and consists of A may penetrate a film.

[0015]This invention relates to the above-mentioned ion conduction film, wherein a degree of polymerization of this homopolymer A' does not exceed a degree of polymerization of A blocks in this block copolymer (C).

[0016]This block copolymer (C) is poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer, and this invention relates to the above-mentioned ion conduction film, wherein more than 30 mol % of a styrene unit is sulfonated.

[0017]Block copolymer which comes to sulfonate more than 30 mol % of a styrene unit of poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer as for this invention, It is related with the above-mentioned ion conduction film which consists of a blend of polystyrene in which more than 30 mol % of a styrene unit was sulfonated.

[0018]This invention relates to the above-mentioned ion conduction film which is a solvent alternative to a polymer segment which has an ion-conductive ingredient, and is characterized by carrying out the cast from a solvent in which the boiling point contains a not less than 80 °C solvent as an ingredient.

[Embodiment of the Invention]It is a film which consists of polymer (A) which has at least one ion-conductive ingredient, and polymer (B) which does not have an ion-conductive ingredient, The polymer for which the volume ratio of A and B was adjusted so that it might become the presentation with the micro domain of A and B very near the volume composition (co-continuous presentation) or the co-continuous presentation which forms a continuous phase mutually is used.

[0019]In two-component system block copolymer, it is predicted that a micro domain forms co-continuous structure with specific volume composition so that it may be indicated by the literature Matsen, M.W.;Bates, and F.S.;Macromolecules 1996, 29, and 1091. For example, literature Khandpur, A.K.;Foerster, S.;Bates, F.S.;Hamley, I.W.;Ryan, A.J.;Bras, W.;Almdal, K.;Mortensen, and K.;Macromolecules. the poly (styrene isoprene) currently indicated by 1995, 28, and 8796 -- a jib -- in the lock copolymer, co-continuous structure is observed for the volume ratio of polystyrene and polyisoprene in 32 / 68 - 35/65 and 61 / 39 - 64/36.

[0020]The polymer (A) in which this invention people have at least one ion-conductive ingredient, The block copolymer which consists of polymer (B) which does not have an ion-conductive ingredient is used, It found out preferably that an ion conduction channel was stably securable 30 / 70 - 40/60 which are the co-continuous presentation which showed said volume ratio of A and B previously, or the presentation of the circumference of it, and by adjusting to 34 / 66 - 38/62.

[0021]Since the continuity of an ion-conductive part is spoiled when the volume composition of the polymer A is smaller than the above-mentioned range, the range of the above-mentioned volume composition is preferred. If the volume composition of the polymer A is in the above-

mentioned range, even if a membranous internal structure is micro sponge-like domain structure, the ion conduction channel which penetrates a film to the structural change by heat is more securable for stability.

[0022]Except the above-mentioned range, if the volume composition of A and B becomes close to 50/50 for example, the stratified micro domain structure which consists of the lamellae of A and the lamellae of B which were located in a line by turns will be formed in the inside of a film, and this layer structure will be especially arranged in parallel to a membrane surface near the membranous surface. The structure inside such a film checks the ion conduction channel which penetrates a film, and since it is not desirable, the range of the above-mentioned volume composition is preferred for it. The micro domain structure of this invention is connected in the shape of a network, and, as for the long period of the structure, a 10-100-nm thing is obtained preferably.

[0023]since film-shaped stability is spoiled for A under humidification environment in the case of more volume composition than B -- the above-mentioned B -- a rich presentation is preferred.

[0024]The block copolymer used for this purpose Sodium vinylsulfonate, Al sulfone sodium, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, An ion-conductive monomer (MA) like a vinyl monomer with sulfonic groups, such as vinylphosphonic acid and vinylbenzene phosphonic acid, or a phosphonic acid group, Non-ion-conductive monomers (MB), such as styrene, 2-vinylpyridine, stearic acid vinyl, and lauric acid vinyl, by an anionic polymerization method etc. It can obtain by the ability to carry out block copolymerization so that the volume ratio of the block chain which consists of a block chain which consists of MA, and MB may become the range of 30 / 70 - 40/60.

[0025]As desirable combination of MA and MB in a block copolymer, there are styrene-sulfonic-acid-2-vinylpyridine, 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid-acrylonitrile, etc., for example.

[0026]By or the block copolymer which consists of a block chain (A0) which can introduce an ion-conductive part, and a block chain (B) which does not have an ion-conductive part. The method of introducing an ion-conductive part into A0 portion of block copolymer later can be taken using what has a volume ratio of A0 and B in the range of 30 / 70 - 40/60. From the ability to obtain comparatively cheaply as block copolymer used for this purpose. Poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer, Triblock copolymer, such as poly (styrene (ethylene-butylene)-styrene) triblock copolymer, poly (styrene butadiene styrene) triblock copolymer, and poly (styrene isoprene styrene) triblock copolymer, is preferred.

[0027]here -- poly (styrene (ethylene-propylene)) -- a jib -- a lock copolymer and poly (styrene butadiene) -- a jib -- jibs, such as a lock copolymer,, although a lock copolymer can also be used for the invention in this application, The direction of triblock copolymer is suitably used

from the field of membranous dynamic stability.

[0028]An ion conduction part is introduced into a specific block chain (A0), and it is presented with the above-mentioned block copolymer. For example, a sulfonic group can be selectively introduced into a polystyrene block using the method of literature Carretta, N.; et al.; J. Mem. Sci. 2000, and 166 and 189.

[0029]A sulfonic group is selectively introduced into a polystyrene block chain by adjusting the solution of triblock copolymer and adding acetyl sulfate in this solution as a concrete method. According to the above-mentioned literature, quantity (sulfonation rate) to the styrene unit of the sulfonic group introduced using this method is made into 15 mol of outlines %, but. According to the experiment of this invention people, by bringing the mole ratio to the styrene unit of the acetyl sulfate to add close to 1/1, a sulfonation rate can be carried out beyond about 30 mol %.

[0030]Or a sulfonic group can be introduced into a polystyrene block using the method currently indicated by the above-mentioned Patent Publication Heisei No. 503788 [ten to] gazette.

[0031]Thus, the block copolymer (C) which consists of polymer (A) which has an ion-conductive ingredient, and polymer (B) which does not have an ion-conductive ingredient is obtained. Here, the polymer (A') which consists of the same monomer component as A to block copolymer (C), and has an ion-conductive ingredient can be added. In this case, if the presentation of the polymer which has an ion-conductive part eventually is the above-mentioned range, the volume ratio of A and B in the block copolymer before A' addition will not be limited to the range of above 30 / 70 - 40/60.

[0032]here -- block copolymer -- adding -- the above -- polymer (A') -- a degree of polymerization -- it is large -- a case -- block copolymer -- A -- ' -- macroscopic -- phase separation -- carrying out -- easy -- becoming -- having added -- A -- ' -- ion conduction -- a channel -- reservation -- not contributing -- becoming .

[0033]the range in which the range of the suitable degree of polymerization of the polymer (A') to add does not exceed the degree of polymerization of A blocks in block copolymer -- they are a 1/square with a degree of polymerization of A blocks or a degree of polymerization not more than it still more desirably. However, since there is a possibility that A' may deposit in a membrane surface when the degree of polymerization of A' becomes low, as a degree of polymerization of A', a 1/square with a degree of polymerization of A blocks or its neighborhood is desirable. When using for both sides as C the ABA type triblock copolymer which has A blocks here, the degree of polymerization of A blocks means not the sum of the degree of polymerization of a block of both sides but the degree of polymerization of each block.

[0034]The method of adding polymer (A') of the degree of polymerization which has the ion-



conductive ingredient indicated here, and does not exceed the degree of polymerization of A blocks extends the kind of block copolymer with which the invention in this application can be presented. There are polystyrene sulfonate, polyvinyl benzenephosphonic acid, etc. as an example of suitable polymer (A').

[0035]After dissolving in an organic solvent, on a suitable substrate, the cast of the blend of the block copolymer (C) or block copolymer (C) which has an ion conduction part to a specific block chain, and a homopolymer (A') is carried out, and it is produced. As a method of carrying out the cast of the solution, the bar coating-machine method, the method of immersing a substrate in a solution, the spin cast method, etc. can be used.

[0036]The substrate which has the alternative surface to the block chain (A) which has an ion-conductive part is used for the substrate used for film production.

[0037]The substrate which has the alternative surface to a block chain (A) here means a small thing compared with the interfacial tension of the block chain (B) and substrate with which the interfacial tension of A and a substrate does not have an ion-conductive part. For example, to the poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer sulfonated as A, a glass substrate etc. are used suitably. When an alternative substrate is used for the block chain (B) which does not have an ion-conductive part, and the membrane surface of the side which was in contact with the substrate is covered with B ingredient, since ion conductivity is checked, it is not desirable.

[0038]Selection of the organic solvent used for the above-mentioned film production is important. For example, when the sulfonated poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer is produced on a glass substrate by the bar coating-machine method etc. from a tetrahydrofuran (THF) solution, Many defects (crack etc.) arise on a film with evaporation of rapid THF to the inside of the atmosphere. A membrane surface carries out surface roughening. In using a volatile high solvent like THF for this reason, when drying the block copolymer solution which carried out the cast to the substrate, the vapor rate of the solvent from a solution is controlled.

[0039]Control of the vapor rate of a solvent here can be performed by drying this solution in this tub using what provided the gas passages leading which can be adjusted, for example to a seal tub. The inside of a tub is maintained in general under the saturated vapor of a solvent with the solvent which evaporated from the solution, and solvent vapor is slowly discharged through gas passages leading.

[0040]Or instead of a solvent of high volatility like THF, solvents with comparatively low volatility, such as N,N-dimethylformamide (DMF), are used suitably. It can mix with volatile high solvents, such as THF, and the low solvent of said volatility can be used here.

[0041]the surface of the block copolymer which produced the film from the solution -- usually -- literature Hasegawa, H.; Hashimoto, and T. ;P it consists of a small block chain of surface

tension as indicated by olymer 1992 and 33,475 – it gets wet and a layer is formed on the surface of a film. In the atmosphere, to the part where the direction of an ion-conductive part does not have ion conductivity, since surface tension is large, the above gets wet, and it is a non-ionic conduction layer, and a layer checks an ion conduction channel on the surface of a film, and usually produces the effect which is not desirable. However, when using at the cast the solution of this block copolymer that used the alternative solvent (S1) as the solvent for the block chain (A) which has an ion-conductive part according to the experiment of this invention people, it turned out that the effect over an ion conduction channel which is not desirable can be inhibited.

[0042]Here, an alternative solvent (S1) says that S1 is affinity-like [ the direction of A ] to the block chain (A) which has an ion-conductive part compared with the block chain (B) which does not have an ion conduction part.

[0043]Affinity-like [ the solvent S1 / the direction of A ] means that the latter increases compared with the former, when S1 is removed by evaporation etc. from the film of the solution by which the cast was carried out and the quantity of S1 contained all over the micro domain which consists of B, and the quantity of S1 contained all over the micro domain which consists of A are measured. That is, the solvent S1 is first removed out of the micro domain of B, and, finally is removed out of the micro domain of A.

[0044]The grade of compatibility can be searched for, for example using the difference of the solubility parameter of each block chain ingredient and a solvent, and compatibility is so high that the absolute value of the difference of a solubility parameter is generally small. Literature Brandrup with a publicly known value of a solubility parameter, J.;Immergut, E.H.;Gruke, E.A.;P By olymer Handbook, 4th ed., John Wiley&Sons, New York, 1999, etc. It can know easily.

[0045]As such S1, alcohols, such as water, methanol, ethanol, 1-butanol, and 1-propanol, DMF, N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), etc. are mentioned, for example. If the solvent of high volatility is used as S1, the effect using an alternative solvent will be spoiled by the ion-conductive part (A), and it will become easy to produce a non-conductivity ingredient (B) on the surface. For this reason, a volatile low solvent is used comparatively. Although it is dependent also on a drying condition in volatility being low, according to the experiment which this invention people conducted, as for not less than 80 \*\* of outlines, solvents, such as 1-propanol, DMF, etc. which have the not less than 90 \*\* boiling point desirably, are suitably used in respect of reservation of the ion conduction part in a membrane surface here. Such a low volatility solvent is desirable also from a point of the defective prevention produced at the time of the film production described previously.

[0046]S1 does not necessarily mean a single solvent, but can use the mixed solvent of two or more solvents here. For example, when carrying out the cast of the blend which added polystyrene sulfonate to sulfonation poly (styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock

copolymer, the mixed solvent of DMF and alcohols, etc. are used suitably. When using a mixed solvent as S1, it is not necessary to have the not less than 80 ° boiling point which all the solvent components described previously, and the boiling point should just be in the range of not less than 80 ° about the ingredient (S1V) of most low volatility. At this time, the quantity of S1V in S1 is adjusted so that the ratio of weight to polymer in a solution may become 1/99 or more.

[0047]When only a solvent (S1) alternative to the block chain (A) which has an ion-conductive part is used for a solvent, it is not necessarily easy to dissolve block copolymer (C) uniformly. Then, from S1, it is a volatile high solvent, and the solvent S2 which dissolves C can be mixed and used. As S2, THF, 1,2-dichloroethane, etc. are mentioned, for example to sulfonation poly(styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer and the blend with the polystyrene sulfonate. S2 does not necessarily mean a single solvent, but can use here the mixed solvent which consists of two or more solvents.

[0048]Thus, the film which shows ion conductivity stably is obtained. Ion conductivity is measured in the atmosphere of 60% of relative humidity, and 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-1</sup> S/cm are preferred, and it is obtained, for example. This film exfoliates from the substrate used for film production, and can be used as a solid-electrolyte membrane for fuel cells. Or the gas diffusion electrode of a fuel cell can be produced as a substrate, and it can include in a fuel cell.

[0049]

[Example]As example 1 block copolymer, the volume ratio of a styrene block (A0) and a block (ethylene-propylene) (B) used 26/74 of things (C0) by poly(styrene (ethylene-propylene)-styrene) triblock copolymer. In the block copolymer C1, both the degrees of polymerization of the styrene block of both sides were about 130. In order to add to C1, polystyrene (A0') of the degree of polymerization 15 was used. Mixed stirring of 14.9 ml of acetic anhydrides and 5.6 ml of the concentrated sulfuric acid was carried out at 0 °, and the acetyl sulfate solution (AS) was produced.

[0050]10 g of the triblock copolymer C01 was dissolved in 100 ml of 1,2-dichloroethane (DCE), and it held at 50 °. Stirring was performed for 3 hours, adding said acetyl sulfate solution AS and holding solution temperature at 50 ° so that the mole ratio of acetyl sulfate may be 1/1 in this solution (SC0) to the styrene unit in the polymer C.

[0051]10 ml of isopropyl alcohol was poured into solution SC0, and the reaction was stopped. Solution SC0 was dried at 50 ° and the solid was deposited. After methanol washed said solid, it was made to dry, and the sulfonation triblock copolymer C was obtained. 1 g of homopolymer A0' was dissolved in DCE3ml, and it held at 50 °. Stirring was performed for 3 hours, adding said acetyl sulfate solution AS and holding solution temperature at 50 ° so that the mole ratio of acetyl sulfate may be 1/1 in this solution (SA0') to the styrene unit of polymer A0'.

[0052]Isopropyl alcohol was poured into solution SA0', and the reaction was stopped. Solution SA0' was dried at 50 °C, and sulfonated polystyrene A' was obtained. When the polystyrene block A1 in the polymer C1 and the sulfonation rate of homopolymer A' were measured in proton NMR, it turned out that 28-mol % and 55-mol% of a sulfonic group is introduced to a styrene unit, respectively. The degree of polymerization of sulfonated polystyrene A' is not over the degree of polymerization of the sulfonation [ it is equal to the degree of polymerization 15 of prepolymer A0', and ] polystyrene block A in the sulfonation block copolymer C. The degree of polymerization of polymer A' had become a value near the 1/square (11) of the degree of polymerization of A.

[0053]THF and methanol were mixed so that it might become the weight ratios 9/1, and the solvent S was produced. The triblock copolymer C and polymer A' were dissolved in said solvent S so that the volume which the block chain A and polymer A' occupy in polymer might be 30%. Polymer concentration was adjusted here so that it might become 5 % of the weight.

[0054]The cast of the above-mentioned solution was carried out by the bar coating-machine method on the glass substrate, and after drying over one day in the sealing tub which provided the valve, maintaining the inside of a tub at the maximum vapor tension of a solvent, uniform and transparent solid electrolyte film F1 was acquired. The thickness of this film was 160 micrometers. After the internal structure of the film cut down the ultrathin section of the film and dyed this section with the osmium tetroxide, it was observed with the Hitachi HF-100FA transmission electron microscope (following TEM).

[0055]In TEM, signs that the domain which consists of A or A' which has a domain which consists of B1 which does not have an ion-conductive part, and an ion-conductive part had produced micro phase separation were observed. The domain which the domain which consists of B makes a matrix and consists of A or A' in it was connected in the shape of a network, and forming the domain which pierced through the film and continued was observed.

[0056]The corneolus X-ray scattering spectrum of the film was measured using the Rigaku rotating target type X-ray diffractometer RINT2500 type. The long period of the structure of the shape of said network searched for from the peak position of a corneolus X-ray scattering spectrum was 31 nm. The membrane surface was observed with the atomic force microscope by a digital INSU vine face company (henceforth, AFM). The local surface roughness of the film measured by AFM was 4.0 nm of outlines. If the membranous surface is made to contact, vibrating an AFM chip near the resonance point, A phase shift arises in whether the surface is vitrified and chip vibration of the above [ be / it / rubber-like ] as pointed out by the literature Zhong, Q.;Innis, D.;Kjoller, K.;Elings, V.B.;Surf.Sci.Lett.1993; 290, and L688. By this phase shift, the distribution in the membrane surface of A which is in a vitreous state at a room temperature, and B in a rubbery state can be investigated.

[0057]The area occupied by the ingredient (A) with a small phase in the phase image had

attained to 47% of the total surface area. The ionic conductivity of the film put the obtained solid electrolyte with the stainless steel sheet, and performed it using the alternating-current-impedance method which impresses exchange to inter-electrode and measures a resistance part, and it calculated and asked for it from the real number impedance section of the call plot. Measurement was performed at 50 °C. When the ionic conductivity of film F1 was measured in 40% of relative humidity, 60%, and 90% of each atmosphere, they were  $3.5 \times 10^{-4}$  S/cm,  $3.5 \times 10^{-3}$  S/cm, and  $3.1 \times 10^{-2}$  S/cm, respectively.

[0058] Heat treatment was performed for two weeks under the atmosphere of the temperature of 80 °C, and 80% of relative humidity to film F1 of example 2 Example 1. This film is set to FA1.

[0059] When the long period of film FA1 was measured, it was set to 26 nm, and compared with heat treatment before, it was falling for a while. When the internal structure of this film was observed by TEM, the interface of the matrix which consists of B, and the domain which consists of A or A' is clear compared with heat treatment before, and it was shown that the structure before heat treatment was a nonequilibrium state. However, the domain which consists of A or A' after heat treatment was maintaining network-like structure. The place which measured the ionic conductivity of film FA1 in 40% of relative humidity, 60%, and 90% of each atmosphere, It is  $4.8 \times 10^{-4}$  S/cm,  $3.9 \times 10^{-3}$  S/cm, and  $3.1 \times 10^{-2}$  S/cm, respectively, and it was shown that are more than equivalent and the ion conduction channel is maintained stably heat treatment before.

[0060] The uniform and transparent solid electrolyte film F2 was obtained like Example 1 except having used what mixed THF, methanol, and DMF so that it might be set to weight ratio 90 / 10/0.1 as the example 3 cast solvent S. The thickness of the film F2 was 160 micrometers.

[0061] When the internal structure of this film was observed, the domain which consists of A or A' distributed at intervals of about 25 nm formed network-like structure. The local surface roughness of this film measured by AFM showed about 1.7 nm and good smooth nature. The area occupied by the ingredient (A) with a small phase in the AFM phase image reached about 67% of the total surface area, and improved compared with the case (example 1) where DMF is not used. The place which measured the ionic conductivity of this film in 40% of relative humidity, 60%, and 90% of each atmosphere, It improved from  $1.3 \times 10^{-3}$  S/cm,  $7.8 \times 10^{-3}$  S/cm,  $7.1 \times 10^{-2}$  S/cm, and Example 1, respectively, and the effect that ionic conductivity improved was seen by adding an alternative solvent (DMF) to low volatility and sulfonated polystyrene.

[0062] The uniform bright film F3 was obtained like Example 1 except having added A' so that the ratio of the example 4 sulfonation polystyrene block A and the sum of the volume which sulfonated polystyrene A' occupies to the volume of the poly (ethylene-propylene) block B

might be 35/65. Observation of the internal structure of this film observed signs that the domain which consists of A or A' which has an ion-conductive part in the matrix which consists of B which does not have an ion-conductive part had produced micro phase separation. The domain which consists of A or A' here was connected in the shape of a network, and formed the domain which pierced through the film and continued. The long period of the structure of the shape of an above network searched for from the peak position of a cornculus X-ray scattering spectrum was 33 nm.

[0063]The uniform bright film F4 was obtained like Example 1 to the comparative example 1 triblock copolymer C except not having added polymer A'. When the internal structure of this film was observed by TEM, signs that the domain which consists of A which has an ion-conductive part in the matrix which consists of B which does not have an ion-conductive part had produced micro phase separation were observed. The area occupied by the ingredient (A) with a small phase in the AFM phase image is 42% of the total surface area, and fell compared with the case (example 1) where A' is added. When the ionic conductivity of the film F4 was measured in 40% of relative humidity, 60%, and 90% of each atmosphere, it is  $1.7 \times 10^{-5}$  S/cm,  $2.2 \times 10^{-4}$  S/cm, and  $2.6 \times 10^{-3}$  S/cm, respectively, and remarkable low conductivity was shown as compared with Example 1.

[0064]As comparative example 2 polymer A', the solid electrolyte film F5 was obtained like Example 1 except having used the sulfonated polystyrene (A1') of the degree of polymerization 380. When the inside of the film F5 was observed, the big and rough domain expected to consist of polymer A1' is formed in some places, and the same structure as the comparative example 1 was observed between big and rough domains. When the ionic conductivity of the film F4 was measured, the almost same conductivity as the comparative example 1 was shown, and the effect of polymer A1' addition was not seen. As comparative example 3 block copolymer, by poly (styrene (ethylene-butadiene)-styrene) triblock copolymer. Except that the volume ratio of a styrene block (A0) and a block (ethylene-propylene) (B) used 26/74 of things (C0), the uniform bright film F6 was obtained like Example 1. When the internal structure of this film was observed by TEM, the micro domain was having structure of the shape of a mutually complicated network. The area occupied by the ingredient (A) with a small phase in the AFM phase image was 42% of the total surface area. Heat treatment was performed for two weeks under the atmosphere of the temperature of 80 \*\*, and 80% of relative humidity to the film F6, and film FA6 was obtained. When the internal structure of this film was observed by TEM, the interface of the micro domain became clear, the structure of the shape of a cylinder which consists of an A domain containing a sulfonic group appeared clearly, and the structure which A domain seen before heat treatment connected mutually was spoiled.

[0065]

[Effect of the Invention]The ion conduction performance and heat-resistant stability can be

raised about an ion-conductive film by this invention.

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142125  
(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
C08J 5/22  
C08L 25/18  
C08L 53/00  
H01B 1/06  
// H01M 8/10

(21)Application number : 2001-336176  
(22)Date of filing : 01.11.2001

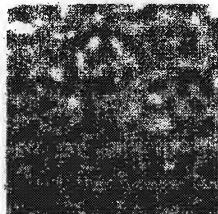
(71)Applicant : UBE IND LTD  
(72)Inventor : FUKUNAGA KENJI  
TAKAGI JUN  
KINO TAKASHI

## (54) ION CONDUCTING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte film capable of stably securing an ion conducting channel and showing excellent ion conductivity even if an inexpensive polymer is used, by further precisely controlling disposition of an ion conducting portion in the film.

SOLUTION: This ion conducting film has the following features. (1) This film is composed of a polymer segment (A) having an ion conductive component and a polymer segment (B) having no ion conductive component. (2) The specific volume of A to B is 30/70-40/60. (3) A and B form a microphase separation structure in the film. (4) The channel comprising A is disposed so that it passes through the film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.2004  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142125

(P2003-142125A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/22	C E R	C 0 8 J 5/22	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	5 G 3 0 1
53/00		53/00	5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-336176(P2001-336176)

(22) 出願日 平成13年11月1日 (2001.11.1)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 榎本 健二

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 高木 純

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 城野 貴史

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

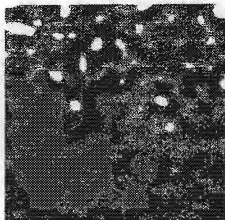
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 膜中におけるイオン伝導部位の配置をより詳細に制御することによって、イオン伝導チャネルを安定に確保し、安価なポリマーを用いても優れたイオン伝導性を示す固体電解質膜を得ることを目的とする。

【解決手段】 (1) イオン伝導性成分を有するポリマーセグメント (A) とイオン伝導性成分を有さないポリマーセグメント (B) からなる膜であること、(2) A と B の体積比が 30/70 ~ 40/60 であること、(3) 該膜中で A と B がミクロ相分離構造を形成すること、及び (4) A からなるチャネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴するイオン伝導膜。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) イオン伝導性成分を有するポリマーセグメント (A) とイオン伝導性成分を有さないポリマーセグメント (B) からなる膜であること、 (2) A と B の体積比が  $30/70 \sim 40/60$  であること、

(3) 該膜中で A と B がミクロ相分離構造を形成すること、及び (4) A からなるチャネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴するイオン伝導膜。

【請求項2】 A と B が共有結合しているブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導膜。

【請求項3】 該ブロック共重合体 (C) かつ該 A と同じモノマー成分からなるホモポリマー A' の混合物からなる膜であり、A と A' の体積の比と B の体積の比が  $30/70 \sim 40/60$  であり、該膜中で A と B はミクロ相分離構造を形成しており、及び A からなるチャネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴とする請求項2に記載のイオン伝導膜。

【請求項4】 該ホモポリマー A' の重合度が、該ブロック共重合体 (C) 中における A ブロックの重合度を超えないことを特徴とする請求項3に記載のイオン伝導膜。

【請求項5】 該ブロック共重合体 (C) がポリ (スチレン-エチレンプロピレン)-スチレン) トリブロックコポリマーであり、かつスチレンユニットの30モル%以上がスルホン化されていることを特徴とする請求項2～4記載のイオン伝導膜。

【請求項6】 ポリ (スチレン-エチレンプロピレン)-スチレン) トリブロックコポリマーのスチレンユニットの30モル%以上がスルホン化されてなるブロックコポリマーと、スチレンユニットの30モル%以上がスルホン化されたポリスチレンのブレンドからなる請求項3～5に記載のイオン伝導膜。

【請求項7】 イオン伝導性成分を有するポリマーセグメントに選択的な溶媒であって沸点が  $80^{\circ}\text{C}$  以上の溶媒を成分として含有する溶媒からキャストされたことを特徴とする請求項1～6に記載のイオン伝導膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体電解質膜に関する、特に燃料電池に好適に使用される固体電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は基本的に2つの触媒電極と、電極に挟まれた固体電解質膜から構成される。燃料である水素は一方の電極でイオン化され、この水素イオンは固体電解質膜中で拡散した後他方の電極で酸素と結合する。このとき2つの電極を外部回路で接続し、電流が流れ、外部回路に電力を供給する。ここで固体電解質膜は、水素イオンを拡散させると同時に、燃料ガスの水素と酸素を物理的に隔離し且つ電子の流れを遮断する機能を担っている。

【0003】

このような固体電解質膜として、デュポン社のナフィオン膜のようなパーフルオロホルン酸膜が広く用いられている。ナフィオン膜では、例えば文献 Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C.; J. Polym. Sci. 1981, 19, 1687 に示されるように、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) からなるマトリックス中に数 nm 程度のサイズの親水性チャネル (イオン伝導チャネル) が膜を貫通して存在し、前記のチャネルを通して水素イオンが拡散するとされている。PTFE マトリックスは膜を安定に保持するために必要であるといわれている。しかしパーフルオロポリマーは非常に高価であり、より安価で且つ機械的に安定でしかも固体電解質膜として優れたイオン伝導性を示す材料が要望されてきた。

【0004】 イオン伝導に対しては、膜中でイオン伝導性成分が形成するチャネル構造が極めて重要であると考えられている。文献 Edmondson, C. A.; AD Report 2000, 18 では、プロトン伝導膜中に分散している水素イオンが拡散可能な部位 (イオン伝導部位) のパーコレーションによってイオン伝導が説明されているが、チャネルを通してイオンが伝導するという観点からは、膜中におけるイオン伝導部位の空間配置が重要になる。本発明の目的は、膜中におけるイオン伝導部位の空間配置を制御することによって、優れたイオン伝導性を示す固体電解質膜を得ることである。

【0005】 2種類以上の互いに非相容なポリマー (ブロック鎖) が共有結合して1つのポリマー鎖を形成しているブロックコポリマーを用いると、ナノメートルスケールのサイズで化学的に異なる成分の配置を制御することができる。ブロックコポリマーにおいては、化学的に異なるブロック鎖間の反発から生じる短距離相互作用により、それぞれのブロック鎖からなる領域 (マイクロドメイン) に相分離するが、ブロック鎖がお互いに共有結合していることから生じる長距離相互作用の効果により、各マイクロドメインが特定の秩序を持って配置せしめられる。各ブロック鎖からなるマイクロドメインが集合して作り出す構造は、ミクロ相分離構造と呼ばれる。

【0006】 ブロックコポリマーの膜は一般に、有機溶媒に溶かしたブロックコポリマーの溶液を適当な基板の上に展開した後、溶媒を除去して作製される。作製された直後の膜内部には、文献 Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Izumitani, T.; Hyde, S. T.; Macromolecules 1992 (25) 1433 で示されているような、マイクロドメインがお互いに入り組んでスポンジ状の構造を取っている状態がしばしば見られる。このスポンジ状のミクロ相分離構造は、文献 Sakamoto, N.; Hashimo

to, T.; Macromolecules 1998, 31, 3815 に示されているが如く、熱に対して不安定でありブロックポリマーのガラス転移点以上の温度に曝されると他のマイクロ相分離構造へと容易に変化する。

【0007】特に十分な熱処理の後では、マイクロ相分離構造は極めて秩序性の高いものとなり、文献 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; Ann. Res. Phys. Chem. 1990 (4) 1) 525 に開示されているように、構成成分の組成や雰囲気によって、球状ミセル構造、シリンダー構造、ラメラ構造などの結晶状構造を示す。このようなマイクロ相分離構造を利用すれば、膜中におけるイオン伝導部位の空間配置を制御することができる。

【0008】ブロックポリマーを用いたプロトン導電性高分子固体電解質の例が特開平8-20704号公報に開示されているが、この例はブロック膜として特定の化学構造の組合わせを開示したもので、本発明が目的とするイオン伝導部位の空間配置の制御によるイオン伝導性改良を開示したのではない。

【0009】一方、特表平10-503788号公報に、約50000の数平均分子量を有するポリ(スチレン-エチレンブチレン-オスチレン)トリブロックポリマーのスチレンユニットをスルホン化した固体電解質膜の例が開示されている。この例で該トリブロックポリマーは、スチレンユニットを約30乃至35重量%含んだものであり、ポリスチレンブロックがシリンダー状のマイクロドメインを形成するものである。イオン伝導性を担うスルホン酸基はポリスチレンドメイン中に分布するため、前記のシリンダー状構造は非伝導性を示すことが予想されるが、この例では水を取り込んだシリンダー同士が夫々接触することによりイオン伝導性が発現していると考えられる。

【0010】しかしこの例の場合、含水量が変化すると前記のシリンダー同士の接触が保たれる保証はない。本発明人らが上記の例と同様のポリ(スチレン-エチレンブチレン-オスチレン)トリブロックポリマー膜について行った実験によれば、該膜の内部はマイクロドメインの界面が鮮明でなくぼんやりと広がった状態であって、マイクロドメインがお互いに入り組んだ構造をしており、先に述べたスポンジ状構造に類似していた。この膜を80℃にて熱処理すると、マイクロドメインの界面が鮮明となり、スルホン酸基を含むポリスチレンからなるシリンダー状の構造がはっきりと現れ、シリンダー同士の接触は低下した。この構造変化に伴って、膜のイオン伝導率は低下した。これはイオン伝導チャネルが熱的に不安定な構造に大きく依存していたことを示唆している。そこでより安定にイオン伝導性を示す安価な材料が望まれた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、膜中におけるイオン伝導部位の配置をより詳細に制御することによって、イオン伝導チャネルを安定に確保し、安価なポリマーを用いても優れたイオン伝導性を示す固体電解質膜を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)イオン伝導性成分を有するポリマーセグメント(A)とイオン伝導性成分を有さないポリマーセグメント(B)からなる膜であること、(2)AとBの体積比が30/70~40/60であること、(3)該膜中でAとBがマイクロ相分離構造を形成すること、及び(4)Aからなるチャネルが膜を貫通するように配置せめられていることを特徴するイオン伝導膜に関する。

【0013】また、本発明は、AとBが共有結合しているブロック共重合体であることを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0014】また、本発明は、該ブロック共重合体(C)が該Aと同じモノマー成分からなるホモポリマーA'の混合物からなる膜であり、AとA'の体積の和とBの体積の比が30/70~40/60であり、該膜中でAとBはマイクロ相分離構造を形成しており、及びAからなるチャネルが膜を貫通するように配置せめられていることを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0015】また、本発明は、該ホモポリマーA'の重合度が、該ブロック共重合体(C)中におけるAブロックの重合度を越えないことを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0016】また、本発明は、該ブロック共重合体(C)がポリ(スチレン-エチレンブチレン-オスチレン)トリブロックポリマーであり、かつスチレンユニットの30モル%以上がスルホン化されていることを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0017】また、本発明は、ポリ(スチレン-エチレンブチレン-オスチレン)トリブロックポリマーのスチレンユニットの30モル%以上がスルホン化されてなるブロックポリマーと、スチレンユニットの30モル%以上がスルホン化されたポリスチレンのブレンドからなる上記のイオン伝導膜に関する。

【0018】また、本発明は、イオン伝導性成分を有するポリマーセグメントに選択的な溶媒であって沸点が80℃以上の溶媒を成分として含有する溶媒からキャストされたことを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【発明の実施の形態】少なくとも1つのイオン伝導性成分を有するポリマー(A)と、イオン伝導性成分を有さないポリマー(B)からなる膜であって、AとBのマイクロドメインが互いに連続網を形成する体積組成(共連続組成)乃至は共連続組成にごく近い組成になるようにAとBの体積比を調整したポリマーを用いる。

【0019】2成分系ブロックポリマーでは、文献

Matsen, M. W. ; Bates, F. S. ; Macromolecules 1996, 29, 1091  
に開示されるように、特定の体積組成でマイクロドメインが共連続構造を形成することが予測されている。例えば文献 Khandpur, A. K. ; Foerster, S. ; Bates, F. S. ; Hamley, I. W. ; Ryan, A. J. ; Bras, W. ; Almdal, K. ; Mortensen, K. ; Macromolecules 1995, 28, 8796 に開示されているポリ(スチレン-イソブレン)ジブロックコポリマーにおいては、ポリスチレンとポリイソブレンの体積比が  $32/68 \sim 35/65$  及び  $61/39 \sim 64/36$  の範囲で共連続構造が観察されている。

【0020】本発明人らは、少なくとも1つのイオン伝導性成分を有するポリマー(A)と、イオン伝導性成分を有さないポリマー(B)からなるブロックコポリマーを用い、前記AとBの体積比を、先に示した共連続組成乃至はその周辺の組成である、 $30/70 \sim 40/60$ 、好ましくは、 $34/66 \sim 38/62$  に調節することにより、イオン伝導チャネルを安定に確保できることを見出した。

【0021】ポリマーAの体積組成が上記の範囲より小さい場合、イオン伝導性部位の連続性が損なわれるため、上記の体積組成の範囲が好適である。ポリマーAの体積組成が上記の範囲にあれば、膜の内部構造がスポンジ状のマイクロドメイン構造であっても、熱による構造変化に対して膜を貫通するイオン伝導チャネルをより安定に確保することができる。

【0022】また、上記の範囲以外、例えば、AとBの体積組成が  $50/50$  に近くなると、交互に並んだAのラメラ及びBのラメラからなる層状のマイクロドメイン構造が膜内部に形成され、特にこの層状構造は膜の表面近傍で膜表面に対して平行に配列する。このような膜内部の構造は、膜を貫通してのイオン伝導チャネルを阻害し望ましくないため、上記の体積組成の範囲が好適である。本発明のマイクロドメイン構造は、ネットワーク状に連結し、その構造の長周期は  $10 \sim 100 \text{ nm}$  のものが好ましく得られる。

【0023】更に、AがBより多い体積組成の場合、加温環境下では膜形状の安定性が損なわれるため、上記の体積組成が好適である。

【0024】この目的に用いるブロックコポリマーは、ビニルスルホン酸ナトリウム、アルルスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルベンゼンホスホン酸などスルホン酸基やホスホン酸基のついたビニルモノマーのようなイオン伝導性モノマー(MA)と、スチレン、2-ビニルピリジン、ステアリン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどの非イオン伝導性モノマー(MB)をアニオン重合法などにより、MAからなるブロック鎖とMBから

なるブロック鎖の体積比が  $30/70 \sim 40/60$  の範囲になるように、ブロック共重合して得ることができる。

【0025】ブロック共重合体におけるMAとMBの好ましい組合せとしては、例えば、スチレンスルホン酸-2-ビニルピリジン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-アクリロニトリルなどがある。

【0026】あるいは、イオン伝導性部位を導入可能なブロック鎖(A0)と、イオン伝導性部位を有さないブロック鎖(B)からなるブロックコポリマーで、A0とBの体積比が  $30/70 \sim 40/60$  の範囲にあるものを用い、ブロックコポリマーのA0部分にイオン伝導性部位を後から導入する方法を取ることができる。この目的に用いられるブロックコポリマーとして、比較的安価に入手できることより、ポリ(スチレン-エチレンプロピレン)-スチレン)トリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-エチレンプロピレン)-スチレン)トリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン)トリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-イソブレン-スチレン)トリブロックコポリマーなどのようなトリブロックコポリマーが好適である。

【0027】ここで、例えばポリ(スチレン-エチレンプロピレン)ジブロックコポリマー、ポリ(スチレン-ブタジエン)ジブロックコポリマーなどの、ジブロックコポリマーも本願発明に用いることができるが、トリブロックコポリマーの方が膜の力学的安定性の面から好適に用いられる。

【0028】上記のブロックコポリマーは特定のブロック鎖(A0)にイオン伝導部位が導入され供される。例えば、文献 Carretta, N. ; et al. ; J. Mem. Sci. 2000, 166, 189 の方法を用いて選択的にポリスチレンブロックにスルホン酸基を導入することができる。

【0029】具体的な方法として、トリブロックコポリマーの溶液を調整し、この溶液にアセチルサルフェートを添加することによって、スルホン酸基が選択的にポリスチレンブロック鎖に導入される。この方法を用いて導入されたスルホン酸基のステチレンユニットに対する量(スルホン化率)は、上記文献によれば概略15モル%とされているが、本発明人らの実験によれば添加するアセチルサルフェートのステチレンユニットに対するモル比を  $1/1$  に近付けることによって、スルホン化率を30モル%程度以上にすることができる。

【0030】或いは、前出の特表平10-0503788号公報に開示されている方法を用いてポリスチレンブロックにスルホン酸基を導入することができる。

【0031】このようにして、イオン伝導性成分を有するポリマー(A)と、イオン伝導性成分を有さないポリマー(B)からなるブロックコポリマー(C)が得られる。ここで、ブロックコポリマー(C)-へAと同じモノ

マー成分からなり且つイオン伝導性成分を有するポリマー(A')を添加することができる。この場合においては、最終的にイオン伝導性部位を有するポリマーの組成が上記の範囲であれば、A'添加前のブロックコポリマー中におけるAとBの体積比は、上記の30/70~40/60の範囲に限定されない。

【0032】ここで、ブロックコポリマーに添加する上記のポリマー(A')の重合度が大きい場合、ブロックコポリマーとA'がマクロに相分離し易くなり、添加したA'がイオン伝導チャネルの確保に寄与しなくなる。【0033】添加するポリマー(A')の好適な重合度の範囲は、ブロックコポリマー中におけるAブロックの重合度を越えない範囲、更に望ましくはAブロックの重合度の1/2乗乃至はそれ以下の重合度である。但しA'の重合度が低くなると、A'が膜表面に析出してしまふ恐れがあるため、A'の重合度としては、Aブロックの重合度の1/2乗乃至はその近傍が望ましい。ここでCとして両側にAブロックを有するABA型のトリブロックコポリマーを用いる場合、Aブロックの重合度とは両側のブロックの重合度の和ではなく、各ブロックの重合度という。

【0034】ここで開示されたイオン伝導性成分を有し且つAブロックの重合度を越えない重合度のポリマー(A')を添加する方法は、本願発明に供し得るブロックコポリマーの種類を広げるものである。好適なポリマー(A')の具体例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピリジンホスホン酸などがある。

【0035】特定のブロック鎖にイオン伝導部位を有するブロックコポリマー(C)乃至はブロックコポリマー(C)とホモポリマー(A')のブレンドは、有機溶媒に溶解した後、適当な基板上にキャストされ製膜される。溶液をキャストする方法としては、バーコート法、基板を溶液に浸漬する方法、スピンキャスト法などを用いることができる。

【0036】製膜に用いる基板には、イオン伝導性部位を有するブロック鎖(A)に選択的な表面を有する基板を用いる。

【0037】ここでブロック鎖(A)に選択的な表面を有する基板とは、Aと基板との界面張力が、イオン伝導性部位を有さないブロック鎖(B)と基板との界面張力に比べて小さいことを意味する。例えば、Aとしてスルホン化したポリ(スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン)トリブロックコポリマーに対しては、ガラス基板などが好適に用いられる。イオン伝導性部位を有さないブロック鎖(B)に選択的な基板を用いた場合、基板と接している側の膜表面がB成分によって覆われることによって、イオン伝導性が阻害されるため好ましくない。

【0038】上記の製膜に用いる有機溶媒の選択は重要である。例えば、スルホン化したポリ(スチレン-エ

チレン-プロピレン)-ースチレン)トリブロックコポリマーをテトラヒドロフラン(THF)溶液からバーコート法などによりガラス基板上に製膜した場合、大気中への急激なTHFの蒸発に伴って、膜に多数の欠陥(亀裂など)が生じる。更に膜表面が粗面化する。この故に、THFのような揮発性の高い溶媒を用いる場合には、基板にキャストしたブロックコポリマー溶液を乾燥する際、溶液からの溶媒の蒸発速度を抑制する。

【0039】ここでいう溶媒の蒸発速度の抑制は、例えば密封槽に調節可能なガス導出路を設けたものを用い、この槽中で該溶液を乾燥することによって行うことができる。槽内部は、溶液から蒸発した溶媒によって概ね溶媒の飽和蒸気下に保たれ、溶媒蒸気はガス導出路を通してゆっくりと排出される。

【0040】またはTHFのような高揮発性の溶媒の代わりに、N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)等の比較的揮発性の低い溶媒が好適に用いられる。ここで前記揮発性の低い溶媒は、THFなどの揮発性の高い溶媒と混合して用いることができる。

【0041】溶液から製膜したブロックコポリマーの表面には通常、文献 Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Polymer 1992, 33, 475 に開示されているように、表面張力の小さいブロック鎖からなる濡れ層が膜の表面に形成される。大気中では通常、イオン伝導性部位の方がイオン伝導性を有さない部位に対して表面張力が大きいため、上記の濡れ層は非イオン伝導層であり、膜の表面でイオン伝導チャネルを阻害し、望ましくない効果を生じる。しかし本発明人らの実験によれば、イオン伝導性部位を有するブロック鎖(A)に選択的な溶媒(S1)を溶媒とした該ブロックコポリマーの溶液をキャストに用いれば、イオン伝導チャネルに対する望ましくない効果が抑制できることが分かった。

【0042】ここで、イオン伝導性部位を有するブロック鎖(A)に選択的な溶媒(S1)とは、イオン伝導部位を有さないブロック鎖(B)と比べて、S1がよりAの方に親和的であることをいう。

【0043】溶媒S1がAの方に親和的とは、S1がキャストされた溶液の膜から蒸発などによって取り除かれる際、Bからなるミクロドメイン中に含まれるS1の量と、Aからなるミクロドメイン中に含まれるS1の量を比較したとき、後者が前者に比べて多くなることを意味する。すなわち、溶媒S1は先ずBのミクロドメイン中から除かれ、最後にAのミクロドメイン中から除かれる。

【0044】親和性の程度は、例えば各々のブロック鎖成分、溶媒の溶解度パラメータの差を用いて求めることができ、一般に溶解度パラメータの差の絶対値が小さいほど親和性は高い。溶解度パラメータの値は公知の文献

Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Polymer Ha

ndbook, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999 などにより容易に知ることができる。

【0045】このようなS1として、例えば水、メタノール、エタノール、1-ブタノール、1-プロパノールなどのアルコール類、DMF、N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などが挙げられる。S1として高揮発性の溶媒を用いると、イオン伝導性部位(A)に選択的な溶媒を用いた効果が損なわれ、表面に非伝導性成分(B)が生じやすくなる。このため、比較的低揮発性の低い溶媒を用いる。ここで揮発性が低いとは、乾燥条件にも依存するが、本発明人らが行った実験によれば概略80℃以上、望ましくは90℃以上の沸点を有する1-プロパノールやDMFなどの溶媒が、膜表面におけるイオン伝導部位の確保の点で好適に用いられる。このような低揮発性の溶媒は、先に述べた製膜時に生じる欠陥防止の点からも望ましい。

【0046】ここでS1は必ずしも単一の溶媒を意味せず、複数の溶媒の混合溶媒を用いることができる。例えばスルホン化ポリ(スチレン-エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックポリマーにポリスチレンスルホン酸を添加したブレンドをキャストする場合、DMFとアルコール類の混合溶媒などが好適に用いられる。S1として混合溶媒を用いる場合、全ての溶媒成分が先に述べた80℃以上の沸点を有する必要はなく、最も低揮発性の成分(S1V)についてその沸点が80℃以上の範囲にあればよい。この時S1中のS1Vの量は、溶液中のポリマーに対する重量比が1/9以上になるように調整する。

【0047】イオン伝導性部位を有するブロック鎖(A)に選択的な溶媒(S1)のみを溶媒に用いた場合、ブロックポリマー(C)を均一に溶解させることが必ずしも容易ではない。そこでS1より揮発性の高い溶媒であってCを溶解する溶媒S2を混合して用いることができる。S2として、例えばスルホン化ポリ(スチレン-エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックポリマーや、そのポリスチレンスルホン酸とのブレンドに対してTHF、1,2-ジクロロエタンなどが挙げられる。ここでS2は必ずしも単一の溶媒を意味せず、複数の溶媒からなる混合溶媒を用いることができる。

【0048】このようにして、安定にイオン伝導性を示す膜が得られる。イオン伝導性は、例えば、相対湿度60%の雰囲気中で測定して、10-4~10-1 S/cmの好ましく得られる。この膜は、製膜に用いた基から剥離して、燃料電池用の固体電解質膜として用いることができる。あるいは燃料電池のガス拡散電極を基板として製膜し、燃料電池に組み込むことができる。

【0049】

#### 【実施例】実施例1

ブロックポリマーとして、ポリ(スチレン-エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックポリマーで、スチレンブロック(A0)と(エチレン-プロピレン)ブロック(B)の体積比が26/74のもの(C0)を用いた。ブロックポリマーC1において、両側のスチレンブロックの重合度は共に約130であった。またC1へ添加するため、重合度15のポリスチレン(A0')を用いた。無水酢酸14.9mlと濃硫酸

5.6mlを0℃で混合攪拌し、アセチルサルフェート溶液(AS)を作製した。

【0050】トリブロックポリマーC0の10gを1,2-ジクロロエタン(DCE)100mlに溶解し、50℃に保持した。この溶液(SC0)に、ポリマーC中のスチレンユニットに対してアセチルサルフェートのモル比が1/1になるように、前記アセチルサルフェート溶液ASを加え、溶液温度を50℃に保持したまま、3時間攪拌を行った。

【0051】溶液SC0にイソプロピルアルコール10mlを注入し、反応を停止させた。溶液SC0を50℃で乾燥させ、固形物を析出させた。前記固形物をメタノールで洗浄した後乾燥させ、スルホン化トリブロックポリマーCを得た。ホモポリマーA0'の1gをDCE 3mlに溶解し、50℃に保持した。この溶液(SA0')にポリマーA0'のスチレンユニットに対してアセチルサルフェートのモル比が1/1になるように、前記アセチルサルフェート溶液ASを加え、溶液温度を50℃に保持したまま、3時間攪拌を行った。

【0052】溶液SA0'にイソプロピルアルコールを注入し、反応を停止させた。溶液SA0'を50℃で乾燥させ、スルホン化ポリスチレンA'を得た。ポリマーC1中のポリスチレンブロックA'及びポリマーA'のスルホン化率をプロトンNMRにて測定したところ、それぞれスチレンユニットに対して28mol%、55mol%のスルホン基が導入されていることが分かった。スルホン化ポリスチレンA'の重合度は、プレポリマーA0'の重合度15と等しく、スルホン化ブロックポリマーC中におけるスルホン化ポリスチレンブロックAの重合度を越えていない。更にポリマーA'の重合度は、Aの重合度の1/2乗(1/1)に近い値となっていた。

【0053】THFとメタノールを重量比9/1となるように混合し溶媒S2を作製した。トリブロックポリマーCとポリマーA'を、ブロック鎖AとポリマーA'がポリマー中で占める体積が30%となるように、前記溶媒S2に溶解した。ここでポリマー濃度は5重量%となるように調整した。

【0054】上記の溶液をガラス基板上にバーコート法によりキャストし、弁を設けた密閉槽中で、槽内を溶媒の飽和蒸気圧に保ちながら1日かけて乾燥した後、均

一旦透明な固体電解質フィルムF1を得た。このフィルムの膜厚は $160\mu\text{m}$ であった。フィルムの内部構造は、フィルムの超薄切片を切り出し、該切片を固相化オスミウムで染色した後、日立製作所製HF-100FA透過型電子顕微鏡（以下TEM）で観察した。

【0055】TEMでは、イオン伝導性部位を有さないB1からなるドメインとイオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがミクロ相分離を生じている様子が観察された。Bからなるドメインはマトリックスをなし、その中でA又はA'からなるドメインはネットワーク状に連結し、膜を貫いて連続したドメインを形成していることが観察された。

【0056】更に、フィルムの小角X線散乱スペクトルを、リガク社製回折除極型X線回折装置RINT2500型を用いて測定した。小角X線散乱スペクトルのピーク位置から求めた前記ネットワーク状の構造の長周期は $31\text{nm}$ であった。横断面をデジタルインストルメンツ社製原子間力顕微鏡（以下AFM）で観察した。AFMで測定した膜の局所的な表面粗さは概略 $4.0\text{nm}$ であった。AFMチップを井浜点近傍で振動させながら膜の表面と接触させると、文献Zhong, Q.; Innis, D.; Kjoller, K.; Elings, V. B.; Surf. Sci. Lett. 1993, 290, L688で指摘されているように、表面がガラス状かゴム状かによって前記のチップ振動に位相のずれが生じる。この位相のずれにより、室温でガラス状態にあるAとゴム状態にあるB、膜表面における分布を調べることができる。

【0057】位相像において位相が小さい成分（A）によって占められている面積は全表面積の $4.7\%$ に及んでいた。フィルムのイオン伝導率は、得られた固体電解質をステンレスシートで挟み込み、電極間に交流を印加して抵抗部分を測定する交流インピーダンス法を用いておこない、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算して求めた。測定は $50^\circ\text{C}$ で行った。フィルムF1のイオン伝導度を相対度 $4.0\%$ 、 $6.0\%$ 、 $9.0\%$ の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ $3.5 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 、 $3.5 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 、 $3.1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ であった。

【0058】実施例2

実施例1のフィルムF1に対して、温度 $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $80\%$ の雰囲気中で2週間熱処理を行った。このフィルムをF1とする。

【0059】フィルムF1の長周期を測定すると $26\text{nm}$ となり、熱処理前に比べて少し低下していた。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、Bからなるマトリックスと、A又はA'からなるドメインの界面が熱処理前に比べて鮮明になっており、熱処理前の構造が非平衡状態であったことを示した。しかし、熱処理後においても、A又はA'からなるドメインはネットワーク

状の構造を維持していた。フィルムF1のイオン伝導度を相対湿度 $4.0\%$ 、 $6.0\%$ 、 $9.0\%$ の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ $4.8 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 、 $3.9 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 、 $3.1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ であり、熱処理前と同等以上であり、イオン伝導チャネルが安定に維持されていることが示された。

【0060】実施例3

キャスト溶媒SとしてTHFとメタノール及びDMFを重量比 $90/10/0$ 、 $1$ となるように混合したものを、用いた以外は、実施例1と同様にして、均一且つ透明な固体電解質フィルムF2を得た。フィルムF2の膜厚は $160\mu\text{m}$ であった。

【0061】このフィルムの内部構造を観察したところ、間隔 $25\text{nm}$ 程度で分散したA又はA'からなるドメインがネットワーク状の構造を形成していた。AFMで測定したこのフィルムの局所的な表面粗さは $1.7\text{nm}$ 程度と良好な平滑性を示した。またAFM位相像において位相が小さい成分（A）によって占められている面積は全表面積の $6.7\%$ 程度に達し、DMFを用いない場合（実施例1）に比べて向上した。このフィルムのイオン伝導度を相対度 $4.0\%$ 、 $6.0\%$ 、 $9.0\%$ の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ $1.3 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 、 $7.8 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 、 $7.1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ と実施例1より向上し、低揮発性且つスルホン化ポリスチレンに選択的な溶媒（DMF）を添加することによってイオン伝導率が向上する効果が見られた。

【0062】実施例4

スルホン化ポリスチレンブロックAとスルホン化ポリスチレンA'の占める体積の和とポリ（エチレンプロピレン）ブロックBの体積の比が $35/65$ になるように、A'を添加した以外は実施例1と同様にして、均一な透明フィルムF3を得た。このフィルムの内部構造を観察すると、イオン伝導性部位を有さないBからなるマトリックス中で、イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがミクロ相分離を生じている様子が観察された。ここでA又はA'からなるドメインは、ネットワーク状に連結し、膜を貫いて連続したドメインを形成していた。小角X線散乱スペクトルのピーク位置から求めた前記のネットワーク状の構造の長周期は $33\text{nm}$ であった。

【0063】比較例1

トリブロックポリマーCにポリマーA'を添加しなかった以外は実施例1と同様にして、均一な透明フィルムF4を得た。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、イオン伝導性部位を有さないBからなるマトリックス中で、イオン伝導性部位を有するAからなるドメインがミクロ相分離を生じている様子が観察された。またAFM位相像において位相が小さい成分（A）によって占められている面積は全表面積の $4.2\%$ であり、A'を添加した場合（実施例1）に比べて低下した。フィルム

F4のイオン伝導度を相対湿度40%、60%、90%の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ $1.7 \times 10^{-5}$  S/cm、 $2.2 \times 10^{-4}$  S/cm、 $2.6 \times 10^{-3}$  S/cmであり、実施例1と比較して著しく低い伝導率を示した。

#### 【0064】比較例2

ポリマーA'として、重合度380のスルホン化ポリスチレン(A1')を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質フィルムF5を得た。フィルムF5の内部を観察すると、所々にポリマーA1'からなると思われる粗大ドメインが形成されており、粗大ドメイン間には比較例1と同様の構造が観察された。フィルムF4のイオン伝導度を測定したところ、比較例1とほぼ同じ伝導率を示し、ポリマーA1'添加の効果が見られなかった。比較例3ブロックポリマーとして、ポリ(スチレン-エチレン-ブタジエン)ースチレン)トリブロックポリマーで、スチレンブロック(A0)と(エチレン-プロピレン)ブロック(B)の体積比が26/74のもの(C0)を用いた以外は実施例1と同様にして、均一な透明フィルムF6を得た。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、マイクロドメインが互に入り組んだネットワーク状の構造をしていた。またAFM位相像において位相が小さい成分(A)によって占められている面積は全表面積の4%であった。フィルムF6に対して温度80℃、相対湿度80%の雰囲気下で2週間熱処理を行いフィルムFA6を得た。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、マイクロドメインの界面が鮮明となり、スルホン酸基を含むAドメインからなるシリンダー状の構造がはっきりと現れ、熱処理前に見られたAドメインが互いに連結した構造が損なわれた。

#### 【0065】

【発明の効果】本発明によりイオン伝導性膜について、そのイオン伝導性能と耐熱安定性を向上させることがで

きる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例1のイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察できる。

【図2】図2は本発明の実施例1のイオン伝導膜表面のAFM観察像(位相像、2000nm×2000nm)を示す。ところどころBドメインに覆われた部分がある一方で、イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインが表面に現れている様子が観察できる。

【図3】図3は本発明の実施例2のイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。

【図4】図4は本発明の実施例3のイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。

【図5】図5は本発明の実施例3のイオン伝導膜表面のAFM観察像(位相像、2000nm×2000nm)を示す。イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがほぼ均一に表面に現れている様子が観察できる。

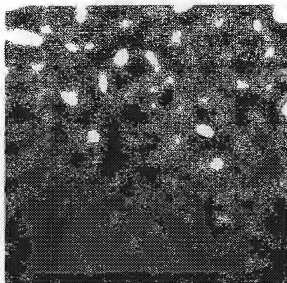
【図6】図6は比較例2のイオン伝導膜のTEM観察像(1500nm×1500nm)を示す。A'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている。

【図7】図7は比較例3の熱処理前におけるイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察できる。

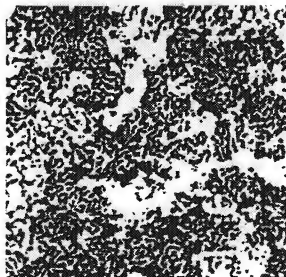
【図8】図8は比較例3の熱処理後におけるイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。ドメイン界面が明瞭になると共に、Aドメインが平行に並んだシリンダー状になることにより、Aドメイン相互の連結性が損なわれている様子が観察できる。



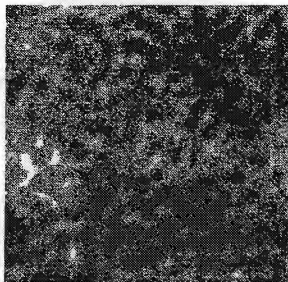
【図 1】



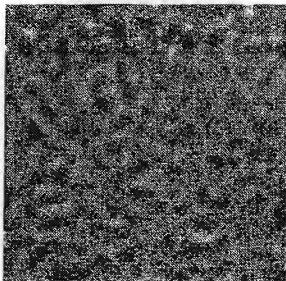
【図 2】



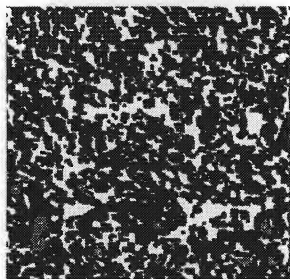
【図3】



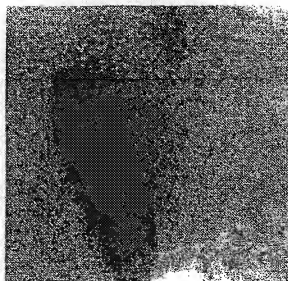
【図4】



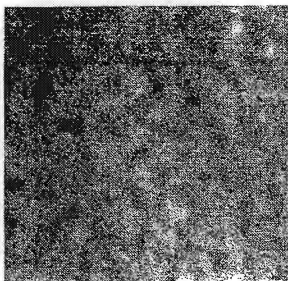
【図5】



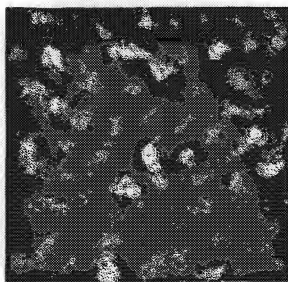
【図6】



【図7】



【図8】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

// H01M 8/10

識別記号

F1

H01M 8/10

キーワード(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA15 AA15X AA20 AA20X  
AA22 AA22X AA75 AA78  
AF37 AH15 FA05 FA07 FB01  
FC01 FD02 FD04  
4J002 BC12X BP03W GQ02  
5G301 CA30 CD01  
SH026 AA06 BB00 CX05 EE18 HH05  
HH08